

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19064

研究課題名（和文）イオン液体を前駆体とした錯体ネットワークの合成とプロトン伝導体への展開

研究課題名（英文）Synthesis of coordination networks using ionic liquids as precursors and their application to proton conductors

研究代表者

堀毛 悟史（Horike, Satoshi）

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：70552652

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体はカチオンとアニオンからなる塩の融点が100℃以下のものを総称する。本研究ではイオン液体を前駆体として、新たな配位高分子を合成し、その相転移特性、構造、物性について検討し、従来の配位高分子との違いや材料性能を見出すことを目的とした。イオン液体を用いて様々な条件で配位高分子を合成すると、特にイオン液体を構成するアニオンが金属イオン同士を架橋した様々な配位高分子が得られることが分かった。それらの多くは高い動的特性を常温にて有し、結晶融解も150℃以下で幅広く見られる。この特性を利用し、マクロ成形加工（膜やファイバー等）あるいは多孔性、伝導性の評価を行ったところ、複合的な機能を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体と配位高分子の学問領域は一般的に大きく分けられており、それらを互いに見据えながら新物質を合成する研究は限られていた。本研究結果により、イオン液体が広く配位高分子の合成に活用できる指針を与えられた。またイオン液体特有の小さい静電相互作用や多様な分子配座を配位高分子構造に組み込むことができるため、より低い融点、あるいは内部自由度を上げることによるガス透過やイオン伝導性を与えられることを見出した。膜やファイバー状で選択的なガス透過や伝導性を発現することは、マクロ材料応用において結晶では難しい特徴であり、材料としての可能性も大きく引き上げる結果である。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquid is a general term for salts composed of cations and anions with a melting point of less than 100°C. In this study, new coordination polymers were synthesized using ionic liquids as precursors, and their phase transition properties, structures, and physical properties were investigated to find the differences from conventional coordination polymers and their material performances. The synthesis of coordination polymers using ionic liquids under various conditions revealed that various coordination polymers were obtained, especially those in which the anions constituting the ionic liquid bridged metal ions. Many of them have high dynamic properties at room temperature, and a wide range of crystal melting is observed at temperatures below 150°C. Using these properties, we have evaluated their macromolding (e.g., membranes and fibers), porosity, and conductivity, and found their complex functions.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン液体 配位高分子 相転移 ガラス イオン伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体はカチオンとアニオンからなる塩で、融点が 100 以下のものを総称する。融点を下げるためカチオンとアニオンの静電相互作用を小さくすることが分子設計の一つの鍵であり、様々な化合物が報告されてきた。イオン液体中で様々な化学反応を行う事例は多いが、イオン液体を前駆体として固体物質を合成する試みは少ない。例えば金属イオンと架橋性配位子から組み上がる配位高分子はおもに配位結合からなり、結晶構造は一次元～三次元と幅広い。内部に細孔を持つものは金属 - 有機構造体、MOF と呼ばれ、多孔性材料としてガス吸着や分離、触媒などの応用が検討されてきた。配位高分子を構成するカチオン、アニオン、中性分子に着目すると、特にアニオンの選定において、イオン液体を利用することができる。イオン液体を構成するアニオンの多くは架橋性配位子として働くものであり、これを利用すると結晶融解を示す配位高分子が合成できうる。しかしイオン液体を広く対象とし、配位高分子の設計素子として進めた研究は少ない。

### 2. 研究の目的

本研究では、イオン液体を構成するカチオンあるいはアニオンを利用し、それらを配位高分子のビルディングブロックとして活用し、新たな配位高分子を合成することを目的とした。特に結晶融解やガラス化を示す配位高分子を合成できることが期待され、その成形加工性や物性(例えば多孔性や伝導性)の発現により、新たな固体材料を提案できると考えられる。特にプロトンを持つアニオンや二次元あるいは三次元構造を構築する架橋性のアニオンに注目し、様々な金属イオンと反応、集積させることで、配位高分子の合成と機能評価を行った。汎用的に活用できる合成手法の開発も目的の一つであり、加熱密閉状態で反応させる水熱合成、機械的混合を利用するメカノケミストリー合成など、異なる手法を検討し、イオン液体から最も効率的に合成できる方法論の開拓にも取り組んだ。

### 3. 研究の方法

イオン液体ではカチオンとして、アンモニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを主に利用した。アニオンはリン酸アニオン、シアノ系アニオン、アゾレート系アニオンを主に利用した。それぞれイオン液体を準備したのち、各種金属塩と反応させ、配位高分子の合成を試みた。合成法は水熱合成、室温拡散、またメカノケミストリー合成などを実施した。得られた試料は単離したのち、粉末 X 線回折 (PXRD)、放射光 X 線解析 (PXRD, XAS, PDF 解析)、熱分析 (TGA, DSC)、粘弾性測定 (レオメーター)、固体 NMR、交流インピーダンス装置等を利用して構造や動的特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

<イオン液体から合成される Zn 系配位高分子の共融解によるプロトン伝導制御>

リン酸アニオンはイオン液体を構成する重要なアニオンの一つである。このリン酸アニオンを利用し、結晶融解を示す配位高分子の一群を合成することができる。 $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{Im})_2$  および  $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{HbIm})$  はそれぞれ  $\text{Zn}^{2+}$  イオンとリン酸イオンが相互につながった一次元鎖状構造を持ち、その間にイミダゾールあるいはベンズイミダゾールが挿入された結晶構造を持つ。これらはそれぞれ結晶融解を 158、161 に示すことから、同等の温度領域で融液状態となる。また全率的に融液が均一に混ざり合うことから、融液を混合したのちに得られるガラスの特性(プロトン伝導性やガラス転移挙動)を連続的に変化できるのではと着想した。それぞれ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 の比で融液を混合、冷却し、ガラス相を得た。これらはいずれも単一のガラス転移点で示される混和性混合ガラスを形成した。放射光 X 線全散乱と EXAFS 分析を組み合わせることで、金属イオン - 配位子 - 金属イオンの結合様式と構造中の局所的な乱れを同定することができ、その比率によってプロトン伝導度が連続的に変化することを確認した。

<配位高分子融液と無機固体酸の混合による共晶現象の発現とプロトン伝導性制御>

固体酸として知られる  $\text{CsHSO}_4$  の超プロトン性相転移は高速プロトン伝導を可能にするが、転移温度 141 以上の温度でのみであり、それ以下の温度では高いプロトン伝導は発現しない。本研究では  $\text{CsHSO}_4$  と一次元鎖状配位高分子  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{Im})_2$  を用い、融液状態を用いた混

合により、二元系ガラス性試料を合成することを試みた。ここで用いる  $\text{HSO}_4^-$ 、リン酸アニオンいずれもイオン液体でよく用いられる汎用体なオキソアニオンである。幅広い温度領域でプロトン伝導能を示す試料を作成することを目的とした。それぞれの比率を系統的に変化させ共融解させてゆくと、固体酸が割合 0.76 のときに融点が 82 °C と最も小さい共晶現象を示すことが分かった。得られたガラスの無加湿プロトン伝導度を交流インピーダンス測定によって評価したところ、ガラス特有の非アレニウスの温度依存性を示すとともに、180 °C で 6.3 mS cm<sup>-1</sup> に達した。このガラスはイオン液体の構成素子から組み上がることを反映し、65 °C で 10<sup>3</sup> Pa·s 以下の低い粘度を示すため、試料に高い加工性をもたらす。ガラスに対して固体 NMR と X 線全散乱をもとにした二体分布関数解析から、配位高分子および CsHSO<sub>4</sub> それぞれのオキソアニオン（リン酸アニオンおよび硫酸アニオン）の交換反応が共晶現象と高い伝導性に寄与することが明らかになった。この成形加工性と Zn<sup>2+</sup> / Cs<sup>+</sup> イオンの無色特性を利用し、高い透明性（波長 380-800 nm 間の透過率 85%以上）を示すマイクロメートルスケールの薄膜プロトン伝導体の作製を実証した。

#### < Zn 系配位高分子のプロトン伝導特性における分子量の依存性について >

リン酸アニオンはイオン液体を構成する典型的なアニオンであると同時に、金属リン酸塩や配位高分子を構築するアニオンでもある。本研究ではリン酸アニオンと親和性のある Zn<sup>2+</sup> イオンを用い、イオン液体から様々な非晶質（ガラス）配位高分子を合成し、そのプロトン伝導特性を評価した。ガラスのネットワーク構造は、そのバルクの機械的・機能的特性を理解する上で不可欠である。配位高分子や MOF のガラスの報告は増えているが、それらガラスの配位ネットワークの高分子化学的チューニングは未解明のままである。プロトン伝導体として有用な機能を発現するには、高いプロトン伝導度はもちろんのこと、高い成形加工性を持っていることが重要である。実験として異なる Zn/HnPO<sub>4</sub> 比 (1:3, 0.875:3, 0.75:3) の配位高分子ガラスを溶液法で合成した。放射光 X 線、固体 NMR 等の構造解析から、それら比に依存したネットワークサイズを持つことが分かった。これらの多様なネットワークサイズにより、ガラスは広い範囲の粘度 (10<sup>6</sup>-10<sup>1</sup> Pa·s) をもつ。一方でこの広い粘度範囲を持つ種々の配位高分子ガラスは、わずかなネットワーク依存的挙動を示しながら、いずれも同等の高いプロトン伝導率 (120 °C で 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> 以上) を示した。高い H<sup>+</sup> 伝導性を持つこの調整可能な粘性によって、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃料電池の電解質層としての配位高分子ガラスの比較分析が可能になった。各配位高分子ガラスは、燃料電池において高い開放電圧 (>0.95 V) を示し、最大出力密度 (75-150 mW cm<sup>-2</sup>) は、H<sup>+</sup> 伝導度よりもむしろその粘性によって形成される良好な界面によって支配されていると考えられる。配位ネットワークのサイズ制御は、機械的特性とイオン輸送ダイナミクスのトレードオフを克服する新しいクラスの電解質を提供する。

#### < Cu 系一次鎖状配位高分子の結晶融解と融解状態の構造解析 >

金属イオンを含むイオン液体の例は限られるが、例えばアルカリ金属 (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) からなる金属含有イオン液体が知られる。一価の金属イオンは多価イオンより静電相互作用が小さく、エンタルピーの観点からも融点が小さくなると推測される。本研究ではイミダゾールアニオン (アゾレート) をアニオンとして利用し、Cu<sup>+</sup> イオンとの反応で得られる一次元鎖状配位高分子の結晶融解について検討した。Cu (isopropylimidazolate) は、結晶構造自体は以前から知られるが、その結晶融解現象についての報告はなかった。DSC、温度可変 PXRD 測定から、融点 143 °C を示すことを確認した。この試料は冷却によりガラス化を起こさず、速やかに再結晶を示し、もとの構造に戻る。本研究ではこの配位高分子の融液の構造を解析した。いずれも温度可変の固体 NMR、粘弾性測定、XAS、DFT-AIMD 計算を用い、室温（結晶）～融解状態の変化を追跡したところ、融液状態においても、Cu-N の配位結合が十分に保持された「配位高分子形成液体」の形成が示唆された。つまりネットワークとして低次元構造であることにより、配位結合の開裂を伴わずに鎖同士が加熱によってほぐれ、マクロでは融解状態を実現すると考えられる。イオン液体の構造の解析においても長く議論が続けられているが、有力な説として、カチオンが集合したカチオンドメインとアニオンドメインがある一定のサイズで分離しているとするモデルがある。今回対象とした一次元鎖状配位高分子では、より有機高分子のメルトに近い形で融解し、カチオン（金属イオン）とアニオンがバラバラにならずにネットワーク性が残っているモデルと捉えることができる。融液状態から試料を引き伸ばしながら冷却すると、ファイバー状の試料を作成することができる。このファイバー試料の PXRD 測定を行うと、半結晶状態を示唆する結果が得られる。すなわち有機高分子で見られるような結晶 / 非晶のドメインの混在が配位高分子でも観察され、ファイバー状の試料形成が見られたと考えられる。

#### < フォトクロミック Ag 系配位高分子の結晶融解およびガラス化による多孔性の発現 >

配位高分子あるいは MOF のガラスの多くは、結晶で見られる多孔性を有さない。例外的な一つは ZIF-62 と呼ばれる Zn<sup>2+</sup> イオン、イミダゾール、ベンズイミダゾールからなるガラスであり、ミクロ孔を示す。本研究では非多孔性の結晶を前駆体とし、多孔性のガラスを合成することを目的とした。2 つの非多孔性一次元結晶構造 [Ag<sub>2</sub>(cis-dbe)(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] と [Ag<sub>2</sub>(cis-dbe)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (ここで cis-dbe = cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene) のガラス状態を結晶のボールミルによって調製した。ガラス構造とダイナミクスを放射光 X 線、固体 NMR、熱分析に

よって評価した。ガラス形成による一次元鎖のゆるやかな集合は、内部に小分子のアクセスを可能とし、その結果多孔性が発現した。その限られた細孔径により、アセチレンは吸着する一方、同様の特性を持つ二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は吸着しないといった選択性が発現した。またこの選択性はガラスのダイナミクスやアニオンとの相互作用に影響されることが明らかになった。さらに *cis-dbe* 配位子の可逆的フォトクロミズムはガラス中で保持され、光照射によってガラスは変色する。このように多孔性と光学特性を併せ持つ多機能ガラス材料を得られた。

#### 【得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望】

イオン液体は主に電気化学や有機(高分子)合成の分野で盛んに研究が行われてきた物質系である。一方配位高分子は専ら錯体化学が先導する物質であり、それらの関連性は小さかった。本研究の成果を通して、イオン液体と配位高分子を構成する分子・イオンに一定の関連性があることが示され、すなわち、イオン液体を前駆体として配位高分子を合成できる一般性を提案した。得られた一連の配位高分子は比較的低い融点や高い内部自由度を持ち、相転移を利用した高い成形加工性の実現、また選択的ガス透過やイオン伝導といった動的機能を発現する。この多くは結晶状態では難しい複合機能である。今後は得られた知見をベースとし、より多彩な熱的特性を示す配位高分子をイオン液体から合成してゆく。例えば室温で液体である配位高分子や、リチウムイオンやナトリウムイオンの高い伝導性を示す配位高分子ガラスなどがその例である。柔らかい固体材料として、電気デバイスへの導入や触媒担体として作動することが期待され、分野を超えた新材料設計につながる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ogawa Tomohiro, Takahashi Kazuki, Kurihara Takuya, Nagarkar Sanjog S., Ohara Koji, Nishiyama Yusuke, Horike Satoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Network Size Control in Coordination Polymer Glasses and Its Impact on Viscosity and H+ Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5832 ~ 5841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c00494	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Thanaphatkosol Chonwarin, Ma Nattapol, Kageyama Kotoha, Watcharatpong Teerat, Tiyyawarakul Thanakorn, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Modulation of proton conductivity in coordination polymer mixed glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6064 ~ 6067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01266A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Watcharatpong Teerat, Pila Taweesak, Maihom Thana, Ogawa Tomohiro, Kurihara Takuya, Ohara Koji, Inoue Tadashi, Tabe Hiroyasu, Wei Yong-Sheng, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Coordination polymer-forming liquid Cu(2-isopropylimidazolate)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11422 ~ 11426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC03223F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ma Nattapol, Horike Nao, Lombardo Loris, Kosasang Soracha, Kageyama Kotoha, Thanaphatkosol Chonwarin, Kongpatpanich Kanokwan, Otake Ken-ichi, Horike Satoshi	4. 巻 144
2. 論文標題 Eutectic CshS04-Coordination Polymer Glasses with Superprotonic Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 18619 ~ 18628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c08624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fan Zeyu, Wei Yong-Sheng, Tabe Hiroyasu, Nakatani Tomotaka, Das Chinmoy, Yamada Hiroki, Horike Satoshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Formation of Porosity toward Acetylene upon Vitrification of Non-porous Photochromic Coordination Polymer Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3859 ~ 3866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------